

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-272208

(43)Date of publication of application : 18.10.1996

(51)Int.Cl.

G03G 15/08
C08K 5/54
C08L 27/12
F16C 13/00
G03G 15/02
G03G 15/16
G03G 15/20
G03G 21/06
// H01B 1/20

(21)Application number : 07-070982

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1995

(72)Inventor : OSAWA YASUHISA
MATSUMURA MASAOKI

(54) CONDUCTIVE FLUORORUBBER ROLL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a conductive fluororubber roll which has good workability for kneading, enables die molding at low temp. and has low hardness and no foamability by adding a conductive powder to a low hardness fluororubber and molding.

CONSTITUTION: This conductive fluororubber roll is produced by mixing and kneading. (A) 100 pts.wt. of polyol-crosslinked fluororubber, (b) 10-100 pts.wt. of liquid fluororubber, (C) 0.1-10 pts.wt. of polyol crosslinking agent having at least one OH group silylated in one molecule and (D) 5-1000 pts.wt. of conductive powder and then hardening the obtained fluororubber compsn. to form a fluororubber layer on a core metal. The obtained rubber layer has 1010Ω.cm volume resistivity.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-272208

(43)公開日 平成8年(1996)10月18日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/08	5 0 1		G 0 3 G 15/08	5 0 1 D
C 0 8 K 5/54	K J M		C 0 8 K 5/54	K J M
C 0 8 L 27/12	L G B		C 0 8 L 27/12	L G B
F 1 6 C 13/00		9037-3 J	F 1 6 C 13/00	A
		9037-3 J		E
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-70982

(22)出願日 平成7年(1995)3月29日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 大沢 康久

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 松村 正章

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 導電性フッ素ゴムロール

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は混練り作業性がよいし、低温での成型成型が可能で、硬度も低い、発泡性もない低硬度フッ素ゴム成形品に導電性粉末を添加し成型してなる導電性フッ素ゴムロールの提供を目的とするものである。

【構成】 本発明の導電性フッ素ゴムロールは、A、ポリオール架橋系フッ素ゴム 100重量部、B、液状フッ素ゴム10～100重量部、C、1分子中のOH基の少なくとも1個がシリル化されたポリオール架橋剤 0.1～10重量部、D、導電性粉末5～1,000重量部を配合、混練して得たフッ素ゴム組成物を硬化させた、体積抵抗率が 10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下のフッ素ゴム層を基板上に設けてなることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

- A. ポリオール架橋系フッ素ゴム
 B. 液状フッ素ゴム
 C. 1分子中の〇H基の少なくとも1個がシラ化されたポリオール架橋剤
 D. 導電性粉末

を配合したフッ素ゴム組成物を硬化させた、体積抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のフッ素ゴム層を被覆したことを特徴とする導電性フッ素ゴムロール。

【請求項2】 導電性フッ素ゴムロールが事務機用の静電気防止ロール、転写ロール、帯電ロール、現像ロール、定着ロールから選択されるものである請求項1に記載した導電性フッ素ゴムロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性フッ素ゴムロール、特に複写機の静電気防止ロール、転写ロール、帯電ロール、現像ロール、定着ロールなどに有用とされる、導電性を有するフッ素ゴム組成物を用いた導電性フッ素ゴムロールに関するものである。

【0002】

【従来の技術】フッ素ゴムは耐熱性、耐薬品性、機械的強度などに優れたエラストマーであり自動車及び機械産業を中心に広い分野で工業的に使用されている。しかしながら、フッ素ゴムは架橋前のポリマー自身でも硬度が高く、常温付近でのモジュリ強度が弱いため、補強エラストマーとしての目的で粉末充填剤を多量に添加する場合の混練り作業に熟練が必要とされるし、得られるフッ素ゴムは低硬度の成型品を得ることが不可能で、使用用途が限られてしまうという不利があり、特に導電性を向上させる目的で導電性粉末を添加する場合には、大量に添加しないと導電効果が得られないために作業性が悪く、工業的大量生産が難しくなるし、低硬度化が極めて困難であることから柔軟性に富んだ導電性フッ素ゴムロールは得られないという欠点がある。しかし、ゴムロールの低硬度化は事務機器での画像のきれいな、ゴムロールの摩耗性、長寿命化に大きな影響を及ぼすため、強い要求があり、フッ素ゴムの良好な耐油性、耐油性、耐溶剤性の抵抗安定性などの特性を生かした導電性フッ素ゴムの開発が望まれている。

【0003】そのため、このフッ素ゴムポリマーについては種々の配合による改善が試みられており、例えば、フッ素系、結合を有する添加剤の混練によって低硬度化と共に、ロール作業性、成型難型性を向上させる方法が提案されている（特開平3-2308号公報参照）が、フッ素系、成分はフッ素ゴムと互に相容性がないために、得られた組成物には、フッ素系成分のブリードの危険があり、保存安定性に問題があるし、成型品にも、フッ素系成分のブリードの危険があり、機械的特性が著しく低下してしまうという問題点がある。これはフッ素ゴムに対する

【請求項1】

- 100重量部、
 10～100重量部、
 0.1～10重量部
 5～100重量部

他の合成ゴムの添加においても同様で、コストダウンの目的で種々のポリマーとのブレンドおよび共架橋も試みられている（特開昭60-101135号公報参照）が、得られる成型品は、フッ素ゴム本来の物理的および化学的特性に欠けてしまっていることから、工業的に実用化された例は極めて少ない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】またかつて、このフッ素ゴムに、フッ素系ゴムに添加できる安定で、常温で液状であり、フッ素ゴムと同様の分子構造をもつ低分子量の液状フッ素ゴムと称されているポリマーが工業的にはフッ素ゴムの加工性改良や低硬度化に用いられている。この液状フッ素ゴムについてはマイカルG101

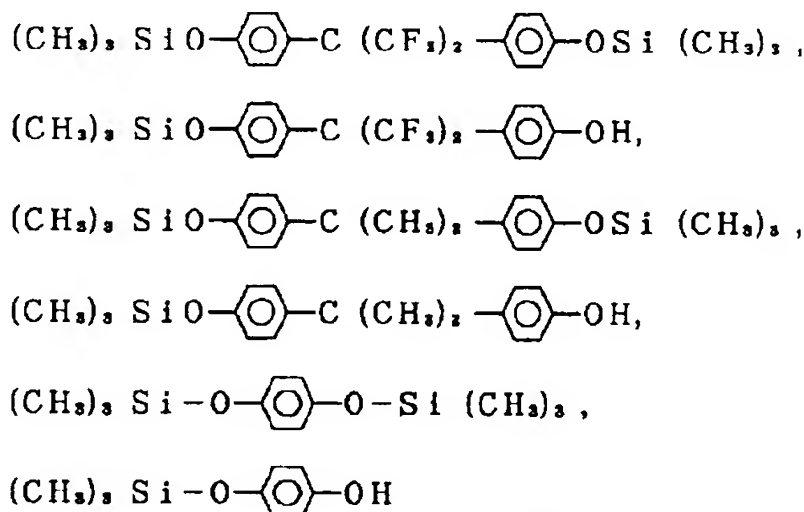
【タキマ工業（株）製商品名】、マイカルLM（昭和電工（株）製商品名）（株）製商品名）が市販されているが、このものはそれぞれ自身架橋してゴム状にしても工業的には使用できないものであり、少量添加でも効果はあるが、多量に添加すると発泡してしまったり成型不可能となるので、フッ素ゴムの低硬度化にも限界がある。また、ポリオール架橋系フッ素ゴムと液状フッ素ゴムによる低硬度化も試みられている（特開平6-293850号公報参照）が、導電性フッ素ロールの応用については検討されていない。

【0005】他方、導電性を有するロール用ゴム材料としては、導電性粉末を配合したシリコーンゴムが最も一般的なものとされており、このシリコーンゴムは混練りが容易で低硬度のゴムとすることも容易であり、導電性を得るために導電性粉末を多量に添加してもロール作業が容易で得られるゴム硬化物も硬度が低く、柔軟性のあるゴムとすることができ、しかもこのものは硫黄を用いなくても硬化することができ、耐熱、耐油性も優れているので、酸化防止剤、老化防止剤などの添加も必要ではなく、また応の架橋剤や添加剤による汚染もないため、導電性を必要とする環境にも好適に使用することができる。しかし、このシリコーンゴムについては殆ど有機溶剤やオイルに膨潤してしまうことから、これらが使用される環境での使用が困難であり、これはまたシリコーンゴムから発生するシリコーンポリマーがスライチなど電気部品に付着して絶縁層を形成すると、接点障害が引き起こされるという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、欠点を解決した導電性フッ素ゴムロールに関するもので、これはA. ポリオール架橋系フッ素ゴム 100重量部、B. 液状フッ素ゴム 10～100重量部、C. 1分子中

【122】

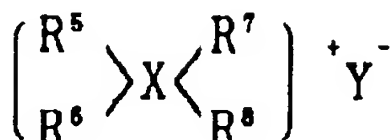


で示されるものが例示される。

【0012】このシリル化されたポリオール架橋剤の配合量はフッ素ゴム 100重量部に対して 0.1重量部未満では得られるフッ素ゴム硬化物が物理的特性の劣ったものとなり、10重量部より多くしても物性の優位性は得られず、却ってブリードの危険性が生ずるので、これは 0.1～10重量部の範囲とすればよいが、この好ましい範囲は 0.5～5重量部とされる。

【0013】なお、この反応に当っては触媒を添加することがよく、この触媒としては、

【473】



ここにXはPまたはN、Yは \cdot 、Oが \cdot 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は1価炭化水素基； \cdot で示される化合物、または式

$$\{ (R^9)_3 \mid P \neq N \mid P \in (R^{10})_3 \} \cap Y$$

(ここに R^I はハロゲン、 R^9 、 R^{10} は1価炭化水素基)で示されるオニウム塩またはニウム塩を使用すればよい。これらは架橋促進剤として作用するものであるが、これらの具体例は特開昭59-206451号公報、特開昭60-65048号公報、特開昭62-30143号公報に記載されたものとすればよい。このオニウム塩としては好ましくはベンジルトリアニルホスホニウムクロライドまたはプロピルトリニルホスホニウムクロライドまたはプロピルトリニルホスホニウムクロライドなどが例示されるが、これらの添加量は0.1~10重量部、好ましくは0.2~3重量部とすればよい。

【0014】なお、この反応に当たっては酸剤として酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化鉛、オ酸化カルシウム、メチアミン酸ナトリウム、メチアミン酸アンモニウムなどの金属化合物を添加することができ、これらは単独でまたは2種以上の組み合わせで配合してもよいが、

この配合量は1～20重量部とすればよい。

【００１５】本発明でＤ成分として添加される導電性粉末は導電性カーボンプレーンに導電性とするための重要成分であり、これには例えば導電性カーボンプレーン、グラファイト粉末、カーボン繊維粉末、金属粉末、金属短繊維粉末、土壌やシリカ等の酸化物、あるいはガラス、アルミナ、セラミカなどの無機粉体と金属をカーボンプに施したものなどがあげられるが、組成物の物理的強度や安定性からは導電性カーボンプの含有率を特に望ましい。

(7) 具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルモノマー、ブタジエン、スチレン、アセトニトリ、メタノール、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサンのような有機溶剤を主成分とする混合液に、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルモノマー、ブタジエン、スチレン、アセトニトリ、メタノール、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサンのようなものが添加される。この場合の配合量はA成分としての割合が、100重量部に対して重量部未満では導電性を得ることが難しく、また、1,000重量部より多くなると混練りが困難となり、得られる塗膜が硬化物が柔軟性を失ってしまふ恐れがあるのは、5～1,000重量部の範囲とすることから要とされるが、この好ましい範囲は10～800重量部とされる。なお、これらの材料についてはその分散、補強、成膜性改良のために、これを用いた、ポリブタジエン系樹脂の表面処理剤で処理して用いてもよい。

【００１６】これらの各成分は混練により完全に分散せしめようとするところから、これらは従来より使用されているゴム用之本質成分（カーボン、カーボンブラック、加硫剤、増粘剤、可塑剤、硬化剤）などを用いて作業を行えばよいが、これには液体ゴムが混雑されており、従来のゴムのゴムには、作業性が向上しないもの、特殊な装置を用いたとしても容易に混練することとなる。なお、この組成物には公知の充填剤や着色剤を添加してよく、この充填剤としてはシリカ、ゾル、シリカ、炭素、炭酸カルシウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、各種放熱性フィラーなどが例示され、補強性の点からはシリカが好ましいものとされるが、本発明は導電性の付与を目的とするものであることから、この添加

量は少ないことがよく、10重量部以下とすることがよいが、このものも導電性粉末と同じ理由で、ベンゼン系やチキナー系の表面処理剤で処理したものを採用してもよい。

【0017】この組成物はシリル化されたポリオール架橋剤を用いているため、架橋特性がよい、通常より低温（60℃以下）でも生産性よく、かつ発泡せずに硬化する。そのため、成型条件は130～200℃で、5分～2時間、好ましくは130～150℃で5分～30分の条件により成型するロールの大きさ・肉厚、成型方法などにより選択すればよい。また、成型したロールの安定化のため、100～250℃で1時間～72時間程度の加熱処理してもよい。

【0018】なお、この成型装置は従来より使用されているゴム用加工機とすればよい。したがってこれにはゴム用プレスによる金型成型、押出機によるH/Vやラバー平橋による成型などがあげられるが、いずれも低温架橋が可能で作業性も良好であることから何ら特殊な装置を用いることなく容易に加工することができる。

【0019】さらにこのもののポリオール系、S/P/Sなどのロール窓への接着に関しては、プレスによる一体成型では従来より正取されているポリオール系を有するポリオール化合物を接着成分として用いている。またゴムプライマーを窓に塗布してから成型すればよい。また成型品の後接着にはポリオール系接着剤を用いることにより容易に固定することができ、研磨が必要な場合には通常のゴム研磨に使用されている設備で何ら問題なく加工することができる。

【0020】

【実施例】つぎに本発明で使用される参考例としての架橋剤の合成例、実施例、比較例をあげる。

（参考例：架橋剤の合成例）トリメチルシリルエーテル（A）とメチルシリルエーテル（B）16.1g（0.1モル）にメタノール10gを加えた溶液に、ビス（メチルシリル）エーテル（C）33.6g（0.1モル）を加えて混合撹拌したところ、常温で反応が始まり、アセトアルデヒドと共にガスが発生し、粉末であるビス（メチルシリル）エーテル（C）の溶解が観察されたが、これは、シリル化剤であるトリメチルシリルエーテル（A）が分解してアセトアルデヒドを生じ、ビス（メチルシリル）エーテル（C）のOH基をシリル化したものと推定できる。溶解が終了した後に、減圧してメタノールおよび揮発成分を除去したものは白色結晶となった。

【0021】実施例1～3

A成分としてのポリオール架橋系ポリオールとしてトリメチルシリルエーテル（A）とメチルシリルエーテル（B）を2元素共重合体・FC2145〔住友スリーエム（株）製商品名〕

（ゴム状・粘度測定不可）をB成分としての液状シロ素ゴムとしてダイエー（10-1）（60℃における粘度が500ポアズ）（市出）を、C成分としてのシリル化されたポリオール架橋剤は上記した参考例で得られたものを、D成分としての導電性粉末としては導電性カーボン（1）としてアセチン・ブラック（電気化学（株）製商品名）、導電性カーボン（2）としてケッチェン・D（〔ケック社製商品名〕を表1に示した配合量で配合し、これらをゴム用2本ロールで混練したところ、これはいづれ作業性が良好で容易に組成物を得ることができた。

【0022】ついで、この組成物を用いて2mm厚のゴムシートを作成するに当り、150℃、20分の条件で成型したところ、発泡もなく良好なゴム成型品が得られたので、これを230℃、24時間の条件で二次架橋を行ない、このものの物性を測定したところ、後記する表1に示したとおりの結果が得られた。なお、このとき導電性カーボン（1）の添加量を増加したところ、硬度が余分に上昇するのに対し抵抗値は急激に低下した。このゴムシートを、100℃、100時間室温で24時間放置しながらそのときの体積変化率は5%以下であった。

【0023】ついでこの材料をロールで成型したが、用いたロール（セグ）は外径15mmのアルミウム棒であり、これにゴム用プライマー（F）5150〔住友スリーエム（株）製商品名〕を筆で塗布し1時間風乾してからゴムと導通させるために長さ方向に1mmの幅でプライマー層を剥離したのを、ゴム厚が2mmになるように金型を用いてゴムシートと同様な条件で成型し、ゴム研磨機を用いてゴム厚が1.5mmになるように研磨してゴムシートを作成したところ、容易に導電性ポリオールゴムが得られた。

【0024】実施例4～5

実施例1～3で使用した導電性カーボン（1）の種類と添加量を変えて表1に示した配合量でこれらを配合し、実施例1～3と同様に混練し、成型してこの組成物の物性を測定したところ、つぎの表1に示したとおりの結果が得られた。なお、このものは実施例1、2に比べてカーボン（1）の添加量が少ないので、抵抗値も低くなり、硬度上昇も少なくなった。このものを実施例1～3と同様の方法で導電性ポリオールゴムを成型したところ、これは容易に一体成型が可能であり、導電性を示した。

【0025】

【表1】

例 No. 項 目	実施例 1 (重量部)	実施例 2 (重量部)	実施例 3 (重量部)	実施例 4 (重量部)	実施例 5 (重量部)
フ ッ 素 ゴ ム	100	100	100	100	100
水 酸 化 カ ル シ ウ ム	6	6	6	6	6
酸 化 マ グ ネ シ ウ ム	3	3	3	3	3
触 媒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シリル化ビスフェノールAF	2	2	2	2	2
液 状 ゴ ム	40	40	40	40	40
導 電 性 カ ー ボ ン 1	20	30	50	—	—
導 電 性 カ ー ボ ン 2	—	—	—	10	20
成型温度、150℃、20分 2次架橋、230℃、24時間					
比 重	1.84	1.84	1.84	1.83	1.83
硬 度 (J I S A)	64	68	76	59	69
伸 び (%)	443	401	322	392	339
引 っ 張 り 強 さ (kg/cm ²)	115	127	128	102	113
引 き 裂 き 強 さ (kg/cm)	38	50	50	27	37
* 体 積 抵 抗 (Ω cm)	1.1×10 ⁸	170	10	856	13
耐シリコンオイル性	○	○	○	○	○

耐シリコンオイル性 …… ○はシリコンオイル (ジメチルポリシロキサン 100cS)

中に室温で24時間放置したときの体積変化率が5%以下

*高抵抗領域 (10⁴ Ω-cm 以上) はHIRESTA-HF-200 [三菱油化 (株) 製]、低抵抗領域

(10⁴ Ω-cm 以下) はデジタルマルチメーターTR6878 [武田理研 (株) 製] にて測定。

【0026】実施例6

実施例1と同じ材料を用いて内径15mm、外径19mmのパイプ状成型品を実施例1と同様な成型条件で導電性フッ素ゴムを製造し、これを実施例1と同様なロールシャフトに挿入して導通させるためにゴムとシャフトとの接触面の端部のみにエポキシ系接着剤・ハイボン3591 [日立化成オリマー (株) 製商品名] を塗布して120℃の乾燥機中に2時間放置して接着剤を硬化させたところ、ゴムとシャフトの間に導電性のある良好なゴムロールが得られた。

【0027】比較例1

実施例1における導電性カーボンブラックを添加せず、フッ素ゴムの補強により用いられる充填剤MTカーボン [カーバー社製商品名] を3重量部添加した場合は実施例1と同じ配合で組成物を作り、これからフッ素ゴム成型体を作ってその物性をしらべたところ、後記する表2に示したとおりの結果が得られ、このものは硬度は極めて低いかれども導電性のないものとなった。

【0028】比較例2～3

実施例1、2において使用された液状フッ素ゴムを添加しないで導電性カーボンブラックを添加し、ロール混練りしたところ、ロール混練り作業に手間がかかり、これから作られたフッ素ゴム成型体は後記する表2に示したように導電性を示したが、硬度が高くゴム弾性に劣るものであった。

【0029】比較例4

実施例において使用されたシリル化ビスフェノールAFをシリル化していないビスフェノールAFとした表2に示した配合物から実施例に準じた加工方法で成型したところ、このものは発泡してしまって架橋も不十分となり、サンプルについての物性を測定することができなかった。そこで、成型条件を150℃、40分まで延長したが、発泡は抑えられず、温度を160℃、20分、170℃、20分で成型してみたが、同様な発泡状態であり、このものは成型条件に関係なく加工性の難しいものであった。

【0030】比較例5

実施例1における導電性カーボンブラックは添加せず、これをフッ素ゴムの補強に使用する充填剤MTカーボン（前出）40重量部とした組成物を成型したところ、表2に示したように硬度上昇は少なかつたけれども、これは

導電性を全く示さなかった。

【0031】

【表2】

例 No.	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
項目	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)
フッ素ゴム	100	100	100	100	100
水酸化カルシウム	6	6	6	6	6
酸化マグネシウム	3	3	3	3	3
触媒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シリル化ビスフェノールAF	2	2	2	—	2
ビスフェノールAF	—	—	—	2	—
液状ゴム	40	—	—	40	40
導電性カーボン 1	—	20	35	—	—
導電性カーボン 2	—	—	—	—	—
MTカーボン	3	—	—	20	40
2次架橋、230℃、24時間					
比重	1.84	1.84	1.85	発泡 測定不可	1.84
硬度 (JIS A)	37	78	88	—	60
伸び (%)	423	330	200	—	208
引っ張り強さ (kg/cm ²)	58	157	156	—	93
引き裂き強さ (kg/cm)	11	48	54	—	23
体積抵抗 (Ω cm)	2.1×10 ¹¹	147	18	—	1.5×10 ¹¹

【0032】 比較例6

導電性シリコーンゴム・KF36031J〔信越化学工業（株）製商品名〕に架橋剤・C-3〔信越化学工業（株）製商品名、シクミルパーオキシサイド20%含有ペースト〕を4重量部添加して170℃、10分という成型条件でシリコーンゴムシートを作製し、これをシリコーンオイルに室温で24時間浸漬したところ、体積変化率が35%となってしまうことから、このものはシリコーンオイルと接触する複写機ロールとして不適切な材料であることが確認された。

【0033】 参考例

ほぼ同等の体積抵抗を有する実施例2で用いたフッ素ゴムと比較例2で用いたフッ素ゴムの変位-荷重曲線を図1に示す（オートグラフにて測定）。本発明に使用するフッ素ゴムは同じ抵抗のフッ素ゴムを得るのに少ない荷重でゴムの変位が生ずる。つまり、ゴムロールとしてのニップ幅がとりやすく、弾性のあることがわかる。

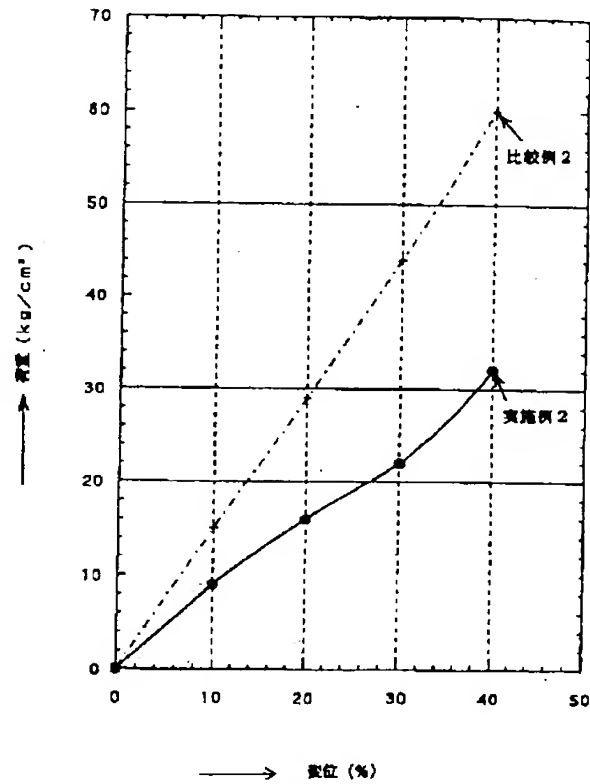
【0034】

【発明の効果】本発明は導電性フッ素ゴムロールに関するものであるが、このものは液状フッ素ゴムの添加によって硬度が10ポイント以上低くなるし、ポリオール架橋剤がシリル化されているのでフッ素ゴムの低温での架橋が可能となり、この添加によって液状フッ素ゴムの添加による発泡も防止できるので、フッ素ゴムの低硬度成型品を容易に得ることができ、これはまた導電性を有しているので静電気除去ロール、転写ロール、帯電ロール、定着ロールなどとして有用とされる導電性フッ素ゴムロールを容易に得ることができるという有利性が与えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 参考例で示された実施例2で用いたフッ素ゴムと比較例2で用いたフッ素ゴムの変位-荷重曲線を示したものである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.C1.⁶

G 0 3 G 15/02
 15/16
 15/20
 21/06
 // H 0 1 B 1/20

識別記号

1 0 1
 1 0 3
 1 0 1

序内整理番号

F 1

G 0 3 G 15/02
 15/16
 15/20
 H 0 1 B 1/20
 G 0 3 G 21/00

技術表示箇所

1 0 1
 1 0 3
 1 0 1
 Z
 3 4 0